



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 618 243 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94104400.0**

(51) Int. Cl.⁵: **C08G 18/28, C08G 18/32,
C08G 18/38, C08G 18/48**

(22) Anmeldetag: **21.03.94**

(30) Priorität: **01.04.93 DE 4310702**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.10.94 Patentblatt 94/40

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)
Anmelder: **GEBRÜDER BORCHERS**
AKTIENGESELLSCHAFT
Im Schleeke 78 - 91
D-38642 Goslar (DE)

(72) Erfinder: **Thies, Uwe**
Reitstallweg 7,
D-38690 Goslar (DE)
Erfinder: **Grlesbach, Michael**
Wülperorstrasse 11
D-38690 Vienenburg (DE)
Erfinder: **Dr.Schwindt, Jürgen**
H.T. von-Böttiger Strasse 14
D-51373 Leverkusen (DE)
Erfinder: **Dr Mazanek, Jan**
Haferkamp 2
D-51061 Köln (DE)

(54) **Verdickungsmittel-Zubereitung auf Polyurethanbasis und ihre Verwendung zur Verdickung wässriger Systeme.**

(57) Verdickungsmittel-Zubereitung zur Verdickung wässriger Systeme, bestehend aus einem Gemisch aus a) einem Urethangruppen aufweisenden, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Verdickungsmittel, b) einem nicht-ionischen Emulgator, c1) mindestens einem, eine acetylenische Dreifachbindung und gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Diol und gegebenenfalls c2) weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln und die Verwendung der wässrigen Lösungen oder Dispersionen dieser Zubereitungen als verdickend wirkende Zusatzmittel in wässrigen Systemen

EP 0 618 243 A2

Die Erfindung betrifft eine neue Verdickungsmittel-Zubereitung zur Verdickung wäßriger Systeme, die sich durch eine besonders niedrige Eigenviskosität bei gleichzeitig hoher Verdickungswirkung auszeichnet, sowie ihre Verwendung.

Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis für wäßrige Systeme werden in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben (vgl. z.B. DE-OS 1 444 243, DE-OS 3 630 319, EP-A-0 031 777, EP-A-0 307 775, EP-A-0 495 373, US-PS 4 079 028, US-PS 4 155 892, US-PS 4 499 233 oder US-PS 5 023 309).

Diesen Verdickungsmitteln des Standes der Technik gemeinsam ist das gleichzeitige Vorliegen von (i) hydrophilen Segmenten in einer Menge von mindestens 50 Gew.-%, (ii) hydrophoben Segmenten in einer Menge von maximal 10 Gew.-% und (iii) Urethangruppen. Unter "hydrophilen Segmenten" sind hierbei insbesondere Polyetherketten mit mindestens 5 Kettengliedern zu verstehen, deren Alkylenoxid-Einheiten zumindest zu 60 Mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen. Unter "hydrophoben Segmenten" sind hierbei insbesondere Kohlenwasserstoff-Segmente mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen zu verstehen.

Die nachstehend genannte Komponente a) der erfindungsgemäßen Zubereitungen entspricht vorzugsweise dieser Definition.

Diese Polyurethanverdicker eignen sich als Hilfsmittel für die Einstellung von rheologischen Eigenschaften von wäßrigen Systemen wie Auto- und Industrielacken, Putz- und Anstrichfarben, Druck- und Textilfarben, Pigmentdruckpasten, pharmazeutischen, kosmetischen Zubereitungen, Pflanzenschutzformulierungen, Füllstoffdispersionen usw..

Obwohl die bekannten Polyurethanverdicker eine breite Anwendung finden, weisen sie einen wesentlichen Nachteil auf: Sie besitzen in Form ihrer wäßrigen Lösung eine zu hohe Eigenviskosität, die ihre Einarbeitung in die wäßrigen Systeme sehr erschwert.

In der Vergangenheit wurden viele Versuche unternommen, die Eigenviskosität der Verdickungsmittel herabzusetzen. Bereits bei der Herstellung der Verdicker wurde versucht, z.B. durch Erniedrigung des Molekulargewichts die Eigenviskosität zu erniedrigen. Dies hat aber innerhalb einer homologen Reihe eine Verschlechterung der Verdickerwirkung zur Folge.

Eine andere Möglichkeit, die Viskosität von wäßrigen Lösungen von Polyurethanverdickern herabzusetzen besteht darin, sie mit Emulgatoren wie alkoxylierten Alkoholen oder Phenolen zu versetzen. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß diese Hilfsmittel in hohen Konzentrationen verwendet werden müssen, um eine ausreichende Herabsetzung der Eigenviskosität des Verdickers zu erreichen. Aber auch mit dieser Maßnahme läßt sich die Eigenviskosität der Verdicker nicht immer - und insbesondere nicht bei hochwirksamen Verdickungsmitteln - auf das gewünschte Niveau erniedrigen.

Eine gängige Methode, die Eigenviskosität der wäßrigen Polyurethanverdickerlösungen herabzusetzen, ist der Zusatz von wassermischbaren Lösungsmitteln wie z.B. wasserlöslichen ein- oder mehrwertigen Alkoholen. Der wesentliche Nachteil dieser an sich sehr wirksamen Methode liegt in der Verschlechterung der Umweltverträglichkeit der wäßrigen Zubereitungen. Dazu kommt, daß die Menge an Lösemitteln, die zum Erreichen einer gewünschten Viskosität zugesetzt werden müssen, oft relativ hoch ist. Größere Anteile an Lösemitteln können auch zu einer Verschlechterung der anwendungstechnischen Eigenschaften der wäßrigen Zubereitungen führen, wie z.B. der Streicheigenschaften oder der Stabilität.

Der naheliegende Gedanke, die Viskosität der wäßrigen Lösungen durch Verdünnen mit Wasser herabzusetzen, ist selbstverständlich mit einer nachteilhaften Abnahme der Konzentration des Wirkstoffs und damit bei gleicher Gesamtdosierung der verdickenden Wirkung verbunden.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand daher darin, neue Verdickungsmittel-Zubereitungen auf Polyurethanbasis für wäßrige Systeme zur Verfügung zu stellen, die in Form ihrer wäßrigen Lösungen oder Dispersionen im Vergleich zu analogen Systemen des Standes der Technik bei zumindest gleich guter Verdickerwirkung eine deutlich erniedrigte Eigenviskosität aufweisen.

Diese Aufgabe konnte überraschend dadurch gelöst werden, daß den Verdickungsmitteln auf Polyurethanbasis (= Polyurethanverdicker) neben den größtenteils an sich bereits bekannten Emulgatoren als weitere Zusatzmittel bestimmte dreifach ungesättigte Alkohole der nachstehend als Komponente c1) näher beschriebenen Art zugesetzt werden. Hierbei wurde beobachtet, daß die gleichzeitige Zugabe der nachstehend näher beschriebenen Komponenten b) und c1) auf einen Synergismus bezüglich der viskositätserniedrigenden Wirkung hinausläuft, da bei gleicher Konzentration der Emulgatoren b) in Anwesenheit der erfindungswesentlichen Hilfsmittel c1) eine wesentliche Reduzierung der Eigenviskosität der wäßrigen Lösungen bzw. Dispersionen resultiert, bzw. umgekehrt, zur Einstellung einer vergleichbaren Eigenviskosität in Anwesenheit der erfindungswesentlichen Hilfsmittel c1) weit geringere Konzentrationen an Emulgatoren b) erforderlich sind.

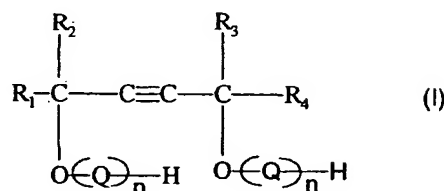
Gegenstand der Erfindung ist demzufolge eine Verdickungsmittel-Zubereitung zur Verdickung wäßriger Systeme, bestehend aus einem Gemisch aus

a) einem Urethangruppen aufweisenden, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Verdickungsmittel,

- b) einem nicht-ionischen Emulgator und
 c) mindestens einem weiteren Zusatzmittel,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) aus
 c1) mindestens einer Verbindung der Formel

5

10



15

gegebenenfalls neben weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln c2) besteht, wobei in dieser Formel

R_1 und R_3 für gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste und

R_2 und R_4 für Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste stehen,

Q für Alkylenoxideinheiten steht, wie sie bei der Alkoxylierung von Alkoholen mit Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen erhalten werden, und

20

n für Zahlen von 0 bis 120 steht.

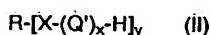
Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Verdickungsmittelzubereitung in wäßrigen Systemen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus wäßrigen Kraftfahrzeug- und Industrielacken, Putz- und Anstrichfarben, Druck- und Textilfarben, Pigmentdruckpasten, wäßrigen pharmazeutischen, kosmetischen Formulierungen, Pflanzenschutzformulierungen, Füllstoff- und Pigmentdispersionen, Zubereitungen von Waschmitteln, Klebstoffen, Wachsen und Polituren sowie für die Erdölförderung.

25

Die Komponente a) der erfindungsgemäßen Zubereitungen besteht aus Polyurethanverdickungsmitteln der an sich bekannten Art mit dem obengenannten Mindestgehalt an hydrophilen bzw. hydrophoben Segmenten und Urethangruppen.

30

Bei der Komponente b) handelt es sich vorzugsweise um mindestens eine Verbindung der Formel



in welcher

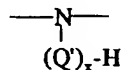
35

R für einen gegebenenfalls inerte Substituenten aufweisenden Kohlenwasserstoffrest, insbesondere aliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder alkaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen, gegebenenfalls mehrere aromatische Ringe umfassenden und/oder inerte Substituenten aufweisenden aromatischen oder alkaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen steht,

40

X für Sauerstoff oder einen Rest der Formel

45



steht,

50

Q' für Alkylenoxideinheiten steht, wie sie bei der Alkoxylierung von Alkoholen oder sonstigen Startermolekülen mit C_2 - C_4 -Alkylenoxiden entstehen, wobei Q' vorzugsweise für Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten steht, mit der Maßgabe, daß mindestens 70 Mol-% dieser Einheiten Ethylenoxideinheiten darstellen,

x für eine Zahl von 1 bis 300, vorzugsweise 2 bis 200 und besonders bevorzugt 5 bis 100 steht und

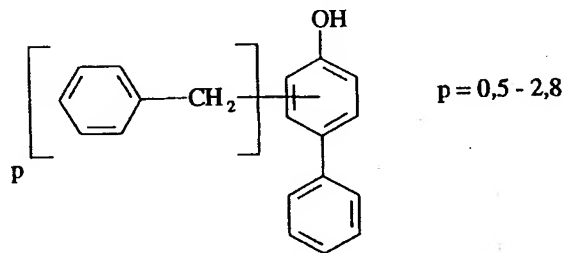
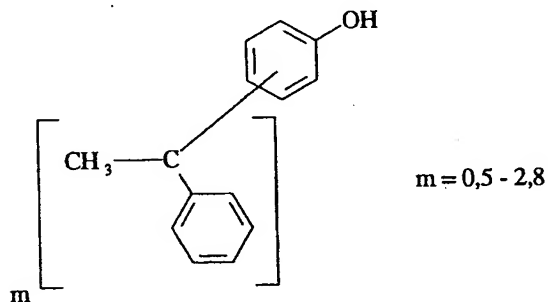
y für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 4 steht.

55

Es handelt sich bei den Komponenten b) um an sich bekannte Alkoxylierungsprodukte von geeigneten Startermolekülen, wobei als Alkylenoxid insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid oder die isomeren Butylenoxide in Betracht kommen. Vorzugsweise handelt es sich bei den Alkylenoxiden jedoch um Ethylenoxid oder um Gemische von Ethylenoxid mit Propylenoxid mit einem Gehalt an Ethylenoxid von

mindestens 70 Mol-%. Grundsätzlich möglich ist die Verwendung unterschiedlicher Alkylenoxide nacheinander, so daß unterschiedliche Polyetherblöcke entstehen.

Geeignete Startermoleküle sind insbesondere der obengemachten Definition von R, X und y entsprechende mono- oder polyfunktionelle Alkohole, Phenole oder Amine wie beispielsweise n-Hexanol, n-Dodecanol, Stearylalkohol, Phenol, technisches Isononylphenol, oder Verbindungen der Formeln



(m und p sind statistische Mittelwerte)

Auch Amine wie beispielsweise n-Hexylamin, Hexamethyldiamin, n-Dodecylamin oder Stearylamin sind im Prinzip als Startermoleküle denkbar, allerdings weniger bevorzugt.

Die erfindungswesentliche Komponente c1) besteht aus mindestens einer Verbindung der obengenannten Formel (I) mit der bereits obengenannten Bedeutung der einzelnen Variablen. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), für welche

R_1, R_2, R_3 und R_4 jeweils gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen,

Q für Ethylenoxid- und gegebenenfalls Propylenoxid-Einheiten steht, mit der Maßgabe, daß mindestens 70 Mol-%, vorzugsweise 100 Mol-% der Alkylenoxide aus Ethylenoxid bestehen, und

n für 0 bis 20 steht.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Acetylen mit Aldehyden bzw. Ketonen

R_1-CO-R_2 bzw. R_3-CO-R_4

und gegebenenfalls anschließende Alkoxylierung der resultierenden Diöle entsprechend den gemachten Ausführungen. Besonders gut als Komponente c1) geeignet ist gegebenenfalls mit 1 bis 20 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid alkoxyliertes 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol.

Weitere, gegebenenfalls mitverwendete Hilfsmittel c2) sind beispielsweise mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Ethylenglykol, die u.a. zur Formulierung der Einzelkomponenten dienen können.

In den erfindungsgemäßen Verdickungsmittel-Zubereitungen liegt die Komponente b) in einer Menge von 0,5 bis 80, vorzugsweise 5 bis 60 und besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, die Komponente c1) in einer Menge von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30 und besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch vor, wobei die Gesamtmenge der Komponenten

b) und c1) bei maximal 90, vorzugsweise maximal 70 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, beträgt. Unter "Gesamtgemisch" ist hierbei die Gesamtheit der wasserfreien Einzelkomponenten a), b) und c1) zu verstehen.

Neben diesen erfindungswesentlichen Einzelkomponenten können, wie bereits ausgeführt, noch weitere
5 Hilfsmittel c2) vorliegen. Der Gewichtsanteil dieser Hilfsmittel liegt jedoch bei maximal 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des oben definierten "Gesamtgemischs".

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann in an sich bekannter Weise erfolgen. So können beispielsweise die Komponenten b) und c1) nacheinander unter Rühren und gegebenenfalls Erwärmen zu dem gegebenenfalls in Wasser gelösten Polyurethanverdicker a) zugegeben werden; ebenfalls
10 möglich ist die Herstellung einer Primärmischung aus den Komponenten b) und c1), die anschließend zum gegebenenfalls in Wasser gelösten Polyurethanverdicker a) zugegeben wird. Hierbei ist jedoch auf die Homogenität der Gemische aus b) und c1) zu achten, da diese Komponenten in der Regel nicht unbegrenzt mischbar sind. In diesem Zusammenhang kommt beispielsweise die Mitverwendung von üblichen Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln als Komponente c2) zwecks Verbesserung der Mischbarkeit der Einzelkomponenten in Betracht.

Eine weitere Variante der Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen besteht in der Zugabe der Komponenten b) und c1), sowie von Wasser zum Polyurethanverdicker a) unmittelbar nach dessen Herstellung. Diese Methode ist besonders bevorzugt, weil sie wirtschaftliche Vorteile gegenüber den vorstehend genannten Methoden bietet.

Die gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen in der Regel wäßrige Lösungen oder Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 und besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.-% dar, wobei unter "Feststoff" das oben definierte "Gesamtgemisch" zuzüglich gegebenenfalls vorliegenden weiteren Komponenten c2) zu verstehen ist.

Die Beurteilung der Eigenviskosität der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann nach bekannten
25 Methoden erfolgen, wie z.B. im Haake-Rotationsviskosimeter RV 12 oder im Brookfield-Viskosimeter. Die Viskosität kann in breiten Grenzen variieren. Vorzugsweise besitzen sie aber Fließeigenschaften, die eine problemlose Handhabung durch Gießen, Pumpen usw. ermöglichen. Sie liegt, gemessen bei 10,3 s⁻¹ und 23 °C, bei 100 bis 60.000 mPa.s, bevorzugt bei 100 bis 20.000 mPa.s, besonders bevorzugt bei 100 bis 10.000 mPa.s.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können aufgrund ihrer relativ niedrigen Eigenviskosität auch in ihrer konzentrierten Form der erfindungsgemäßen Verwendung zugeführt werden. Besonders bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die Beobachtung, daß die Verdickerwirkung in den erfindungsgemäßen Zubereitungen trotz der vergleichsweise deutlich erniedrigten Eigenviskosität der erfindungsgemäßen Verdickungsmittel nicht vermindert wird.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zubereitungen liegt in ihrer Verträglichkeit mit den zu verdickenden wäßrigen Systemen, z.B. Dispersionsfarben, was eine leichte Einarbeitbarkeit der Verdickungsmittel ermöglicht, wobei gleichzeitig die sogenannte Reifezeit der erhaltenen verdickten Zubereitungen, d.h. die Zeit bis zum Erreichen der maximal möglichen Viskosität, in der Regel wesentlich verkürzt wird.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich zur Verdickung von wäßrigen bzw. überwiegend wäßrigen Systemen wie Farben, Druck- und Pigmentpasten, Füllstoff- und Pigmentdispersionen, Textil-, Leder- und Papierhilfsmittel, Zubereitungen für die Erdölförderung, Zubereitungen von Waschmitteln, Klebstoffen, Wachsen, für Polituren, Formulierungen für pharmazeutische und veterinäre Zwecke, Pflanzenschutzzubereitungen, kosmetische Artikel usw.. Auch das Wasser selbst kann mit den erfindungsgemäßen
45 Polyurethanverdickern angedickt werden, um dann gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen versetzt zu werden oder selbst zu wäßrigen Zubereitungen zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verdickungsmittel-Zubereitungen eignen sich nicht nur zur Verdickung von rein wäßrigen Systemen sondern auch von solchen Systemen, die anteilmäßig organische Lösungsmittel oder andere flüchtige Zusätze wie beispielsweise mehrwertige Alkohole enthalten. Selbstverständlich können die
50 zu verdickenden wäßrigen Systeme die in solchen Systemen üblichen Hilfs- und Zusatzmittel wie Entschäumer, Fließ- und Verlaufhilfsmittel, Füllstoffe, Pigmente u.dgl. enthalten.

Beispiele für wäßrige Systeme, die erfindungsgemäß verdickt werden können sind wäßrige Polyacrylatdispersionen, wäßrige Dispersionen von Mischpolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomere, wäßrige Polyvinylacetatdispersionen, wäßrige Polyurethandispersionen, wäßrige Polyesterdispersionen und insbesondere gebrauchsfertige Zubereitungen der oben bereits angesprochenen Art auf Basis derartiger Dispersio-
55 nen.

Im Falle der Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen zur Verdickung von Dispersionsfarben führt dies oftmals zu einem verbesserten Verlauf dieser Systeme und zu einer verbesserten Oberflächenbe-

schaffenheit der aus derartigen Dispersionsfarben hergestellten Filme. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zubereitungen liegt in dem Umstand begründet, daß ihr Einsatz in pigmentierten bzw. Füllstoffe enthaltenden Dispersionsfarben oftmals zu einer verbesserten Benetzbarkeit dieser Festkörper führt, wodurch der Dispergierprozeß, d.h. die Herstellung der gebrauchsfertigen Dispersionsfarben erleichtert wird.

5 Lackfilme, die unter Verwendung von erfindungsgemäß verdickten Dispersionsfarben hergestellt werden, zeichnen sich im übrigen oftmals durch einen verbesserten Glanz aus.

Die nachstehenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele 1 bis 5

10

Herstellung eines Polyurethanverdickers a):

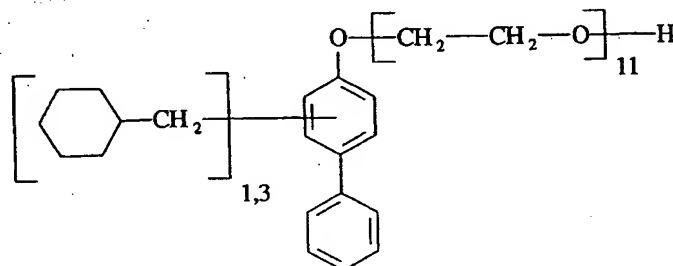
5680 Gew.-Teile linearer Polyethylenglykolether (Molekulargewicht 6000) werden in einer Rührapparatur mit 1250 ml Benzol und mit 23 ml 1 n H₂SO₄ versetzt und 3 Stunden auf 105 °C erhitzt. Während dieser
 15 Zeit, in der das Benzol im Kreislauf geführt wird, werden 45 ml Wasser abgeschieden. Dann wurde das Benzol, zuletzt im Vakuum von 14 mm Hg, in 1 Stunde und 45 Minuten abdestilliert. Bei 75 °C werden dem Polyethylenglykolether 0,336 Gew.-Teile Eisenacetylacetonat hinzugefügt und während 1 Stunde bei gleicher Temperatur gelöst. Dem so vorbehandelten Polyethylenglykolether werden bei 75 °C 98 Gew.-Teile
 20 Toluylen-2,4- und Toluylen-2,6-diisocyanat (Mischungsverhältnis 65:35) sowie 235 Gew.-Teile Stearylisocyanat hinzugefügt. Nach Einmischen der Isocyanate wird eine geringfügige exotherme Reaktion beobachtet. Weiteres einstündiges Rühren bei 100 °C unter Stickstoff als Schutzgas führt zum Reaktionsende. Das Reaktionsprodukt ist nach dem Abkühlen ein festes, leicht zerbrechliches Wachs.

Zu 22 g des so hergestellten Polyurethanverdickers a) wurde als Komponente b) verschiedene Mengen eines nichtionischen Tensids der Formel

25

30

35



sowie als Komponente c1) verschiedene Mengen 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol, sowie Wasser (auf 100 g) zugegeben. Die Gemische wurden 30 Minuten bei 60 °C gerührt (500 U/Min.), anschließend 8
 40 Stunden bei 50 °C und dann 8 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die Viskosität der so erhaltenen Lösungen wurden im Haake-Viskosimeter RV 12, Meßkörper SV DIN, bei 23 °C und 10,3 s⁻¹ gemessen und sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

45

Zusammensetzung der Verdickungsmittel-Zubereitung (Gew.-%, Rest Wasser)				
Beispiel Nr.	Verdicker a)	Komponente b)	Komponente c1)	Viskosität (mPa.s/ 23 °C)
1	25	25	0,5	24500
2	25	25	1,0	16300
3	25	25	2,0	12700
4	25	25	3,5	6300
5	25	21,5	3,5	6500

55

Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Es wurde wie in Beispiel 1 bis 5 gearbeitet, jedoch wurden die Komponenten b) und c1) nicht oder nur einzeln zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Zusammensetzung der Verdickungsmittel-Zubereitung (Gew.-%, Rest Wasser)				
Vergleichsbeispiel Nr.	Verdicker a)	Komponente b)	Komponente c1)	Viskosität (mPa.s/ 23 °C)
1	25	-	-	zu hoch ²⁾ (nicht meßbar)
2	25	25	-	29500
3	25	-	1 % ¹⁾	zu hoch ²⁾ (nicht meßbar)
3a	25	-	5% ¹⁾	

1) nicht vollständig löslich

2) >60000 mPa.s

Beispiele 6 bis 9

Es wurde verfahren wie in Beispielen 1 bis 5 beschrieben, jedoch wurde als Verdicker a) eine Verbindung gemäß US-Patentvorschrift 4 079 028 Beispiel 79, eingesetzt. Die Zusammensetzung und die Viskositäten der erhaltenen Lösungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Zusammensetzung der Verdickungsmittel-Zubereitung (Gew.-%, Rest Wasser)				
Beispiel Nr.	Verdicker a)	Komponente b)	Komponente c1)	Viskosität (mPa.s/ 23 °C)
6	25	15	1	15000
7	25	15	2	7900
8	25	15	3	5400
9	25	15	5	4100

Vergleichsbeispiele 4 und 5

Es wurde verfahren wie in Beispielen 6 bis 8 beschrieben, jedoch ohne die erfindungsgemäße Kombination der Komponenten b) und c1). Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 4 hervor.

Tabelle 4

Zusammensetzung der Verdickungsmittel-Zubereitung (Gew.-%, Rest Wasser)				
Vergleichsbeispiel Nr.	Verdicker a)	Komponente b)	Komponente c1)	Viskosität (mPa.s/ 23 °C)
4	25	-	-	zu hoch ¹⁾ (nicht meßbar)
5	25	15	-	zu hoch (nicht meßbar)

1) >60000 mPa.s

B Ispl I 10 bis 13

Die nachfolgenden Beispiele zeigen, daß die verdickende Wirkung der Komponente a) durch die viskositätsniedrigenden Zusätze b) und c1) nicht negativ beeinflusst wird.

Messung der Verdickerwirkung

Zu jeweils 98 g einer handelsüblichen Polyacrylatdispersion (®Dilexo RA3 der Firma Condea, 2 000 Hamburg, werden in fünf Parallelversuchen jeweils 2 g einer wässrigen Lösung einer Verdicker-Zubereitung zugegeben. Die Konzentration der Lösungen liegt jeweils bei 2,5 Gew.-%, bezogen auf den Polyurethanverdicker a). Die so hergestellten Gemische werden 5 Minuten bei 2 000 U/Min. gerührt. Die so erhaltenen homogenen Dispersionen werden 24 h bei 23 °C gelagert. Anschließend wird wie oben beschrieben die Viskosität gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Beispiel Nr.	Verdickungsmittel-Zubereitung aus Beispiel Nr.	Viskosität (mPa.s) (23 °C)
9	6	13000
10	7	13100
11	8	13200
12	9	13100
13	Vergleichsbeispiel Nr.	5 13000

Beispiele 14 bis 22

Es wurde gearbeitet wie in Beispiel 1 bis 5 beschrieben, jedoch wurde als Verdicker a) eine Verbindung analog US-Patentschrift 4 079 028, Beispiel 79 genommen, jedoch mit Hexamethyldiisocyanat anstelle von Toluylendiisocyanat. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt. In Tabelle 6 sind auch die gemäß Beispielen 10 bis 13 gemessenen Verdickerwirkungen der erfindungsgemäßen Zubereitungen aufgeführt, die zeigen, daß deren Einsatz keinen negativen Einfluß hat.

Tabelle 6

Zusammensetzung der Verdickungsmittel-Zubereitungen (Gew.-%, Rest Wasser)					
Beispiel Nr.	Verdicker a)	Komponent e b)	Komponent e c1)	Viskosität mPa.s	Verdickerwirkung mPa.s/23 °C
14	25	15	1	47500	13100
15	25	15	2	23300	13000
16	25	15	3	16000	13200
17	25	15	5	12000	13200
18	25	20	3	13200	13300
19	25	25	5	9600	13100
20	22	22	3,5	6800	13300
21	22	18,5	3,5	7540	13000
22	18,5	22	3,5	3860	12800

Vergleichsbeispiele 16 bis 8

Es wurde gearbeitet wie in Beispielen 14 bis 22 beschrieben, jedoch ohne die erfindungsgemäßen Kombinationen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

Zusammensetzung der Verdickungsmittel-Zubereitung (Gew.-%, Rest Wasser)					
Vergleichsbeispiel Nr.	Verdicker a)	Komponente b)	Komponente c1)	Viskosität (mPa.s/23 °C)	Verdickerwirkung mPa.s
6	22	22	-	40500	13200
7	22	22	Ethylenglykol 3,5	20500	13300
8	22	22	Butyldiglykol 3,5	12800	13000

Beispiele 23 bis 29

Es wurde gearbeitet wie in Beispiel 20, jedoch wurden anstelle des Emulgators b) aus Beispiel 1 andere Emulgatoren b) eingesetzt. Die Viskositäten und die Verdickerwirkungen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8

Beispiel Nr.	Komponente b)	Viskosität (mPa.s/23 °C)	Verdickerwirkung (mPa.s/23 °C)
23	Oleylalkohol/20 EO	23700	13400
24	Stearylalkohol/30 EO	57900	13000
25	Stearylalkohol/10 EO	>60000	13700
26	Nonylphenol/30 EO	10350	13150
27	Nonylphenol/10 EO	7000	13550
28	Emulgator WN ¹⁾	7900	13200
29	®Borchigen ²⁾	7200	13300

1) nichtionisches Tensid, Hersteller: Bayer AG, Leverkusen

2) nichtionisches Tensid (50 %ig in Wasser), Hersteller: Gebr. Borchers AG, Goslar

Vergleichsbeispiele 9 bis 15

Es wurde gearbeitet wie in Beispielen 23 bis 29 beschrieben, jedoch ohne die Zugabe der Komponente c1).

EP 0 618 243 A2

Vergleichsbeispiel Nr.	Beispiel Nr.	Viskosität (mPa.s)	Verdickerwirkung (mPa.s)
9	23	>60000	13400
10	24	>60000	13650
11	25	>60000	13680
12	26	>60000	13650
13	27	44200	13330
14	28	46300	13000
15	29	41050	13580

Beispiele 30 bis 33

Es wurde wie in Beispiel 20 beschrieben gearbeitet, jedoch wurde als Komponente c1) mit verschiedenen Mengen Ethylenoxid alkoxyliertes 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol eingesetzt. Viskositäten der erfindungsgemäßen Verdicker-Zubereitungen sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9

Beispiel Nr.	Gew.-% Ethyloxid in Komponente B	Viskosität mPa.s	Verdickerwirkung mPa.s
30	20	7900	13300
31	40	11200	13650
32	65	15080	13600
33	85	20500	13650

Beispiele 34 bis 38

Es wurde wie in Beispiel 20 beschrieben gearbeitet, jedoch wurde anstelle der Komponente c1) die gleiche, jedoch mit Lösungsmitteln abgemischte Verbindung eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10

Beispiel Nr.	Gew.-% Lösungsmittel in Komponente c1)	Viskosität mPa.s/23 °C	Verdickerwirkung mPa.s/23 °C
34	50 % Ethylenglykol	11750	13300
34a	25 % Ethylenglykol	9450	13500
35	50 % Propylenglykol	12980	13600
35a	25 % Propylenglykol	9800	13500
36	50 % 2-Ethylhexanol	7540	13300
37	15 % Tetraethylenglykol	8590	13600
38	15 % Polyethylenglykol MG 400	8950	13600

B Ispl I 39

Zu einer Glanzdispersion auf Acrylatbasis folgender Zusammensetzung

5

10

15

AMP 90 ¹⁾	2,5 g	2,5 g
Borchigen ND ²⁾ , 25%ig in Wasser	13,6 g	13,6 g
Neocryl AP 2860 ³⁾	3,2 g	3,2 g
Verdickungsmittel-Zubereitung aus Vergleichsbeispiel 2	20,0 g	-
erfindungsgemäße Zubereitung aus Beispiel 5	-	27,7 g
TiO ₂ -RHD-2	225,0 g	225,0 g
Methoxybutanol	17,0 g	17,0 g
Propylenglykol	17,0 g	17,0 g
Butyldiglykol	17,0 g	17,0 g
Wasser	44,7 g	42,0 g
Neocryl XK 62 ⁴⁾	540,0 g	540,0 g
Wasser	100,0 g	100,0 g

20

1) (2-Amino-2-methylpropanol-1, 90-%ig in Wasser), Angus Chemie GmbH, Essen

2) Netzmittel, Gebr. Borchers AG, Goslar

3) Entschäumer, JCJ Resins, Runcorn, England

4) anionische Dispersion auf Basis Acrylat/Styrol, JCJ Resins

25

wurden 0,5 Gew.-% mit 1:9 mit Wasser verdünnter Pigmentpaste Colanylblau A2 R100 (Hoechst AG) zugegeben. Die Farbe wurde auf Karton mit dem Pinsel appliziert und nach Abtrocknen wurde die Farbausbeute visuell gemäß einer von 1 (beste Probe) bis 5 reichenden Skala visuell beurteilt.

Beurteilung der mit erfindungsgemäßem Verdicker hergestellten Farben: 1

Ohne Komponente c1): 3

30

Beispiele 40 bis 42 und Vergleichsbeispiele 16 bis 18

Es wurde gearbeitet wie in Beispiel 39 beschrieben, jedoch wurden nach der gleichen visuellen Skala der Verlauf, die Entlüftungs- und die Oberflächenbeschaffenheit des entstandenen Aufstriches beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgeführt:

35

40

45

50

55

Tabelle 11

Beispiel Nr.	Vergleichsbeispiel Nr.	Verdickungsmittel-Zubereitung aus	Eigenschaft		Oberflächenbeschaffenheit
			Verlauf	Entlüftung	
40	16	Beispiel 5 Vergleichsbeispiel 2	1		
			2		
41	17	Beispiel 5 Vergleichsbeispiel 2		1	
				2	
42	18	Beispiel 5 Vergleichsbeispiel 2			1
					2

B Beispiel 43 und Vergleichsbeispiel 19

- 5 Nachfolgendes Beispiel zeigt, daß die erfindungsgemäßen Verdickungsmittel-Zubereitungen eine deutliche Ersparnis in der Reifezeit der Farbe und im Glanz der Aufstriche ermöglichen. Es wurden Glanzdispersionen wie in Beispiel 39 beschrieben hergestellt und ihre Viskosität in Haake-Viskosimeter RV 12, Meßkörper SV bei 23 °C gemessen. Die erhaltenen Viskositäten gehen aus Tabelle 12 hervor.

10 **Tabelle 12**

15

Beispiel Nr.	Vergleichsbeispiel Nr.	Verdicker aus	Viskosität. bei $\dot{\gamma}$ U/Min. (Pa.s)								nach Std.	Glanz nach Gardner (60 °C)
			$\dot{\gamma} = 1$	2	4	8	16	32	64			
43		Beispiel 5	25	22	19	15	13	10	8	2	85,6	
	19	Vergleichsbeispiel 2	25	22	19	15	13	10	8	24	81,1	

Beispiele 44 und 45 und Vergleichsbeispiele 20 bis 25

- 25 Es wurde gearbeitet wie in Beispiel 5 bzw. Vergleichsbeispielen 2 bzw. 3 beschrieben, jedoch wurden handelsübliche Polyurethanverdicker eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13

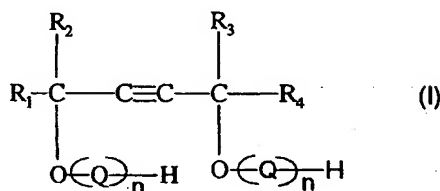
			Zusammensetzung (% Rest Wasser)				
Bsp. Nr.	Vergleichsbeispiel Nr.	Verdicker ¹⁾	Verdicker	Komponente A	Komponente B	Viskosität (mPa.s)	Verdickerwirkung (mPa.s)
30	20	Coatex BR 900	25	-	-	zu hoch ²⁾	-
35	21	Coatex BR 900	25	25	-	8.600	2.900
40	22	Coatex BR 900	25	-	5	zu hoch ²⁾	-
44		Coatex BR 900	25	21,5	3,5	2.600	2.900
45	23	Coatex BR 910	25	-	-	zu hoch ²⁾	-
	24	Coatex BR 910	25	25	-	5.300	2.800
50	25	Coatex BR 910	25	-	5	zu hoch ²⁾	-
45		Coatex BR 910	25	21,5	3,5	1.600	2.800

1) Hersteller: Coatex S.A., Frankreich

55 2) > 60 000 mPa.s

Patentansprüche

1. Gegebenenfalls eine wäßrige Lösung oder Dispersion darstellende Verdickungsmittel-Zubereitung zur Verdickung wäßriger Systeme, bestehend aus einem Gemisch aus
- a) einem Urethangruppen aufweisenden, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Verdickungsmittel,
 - b) einem nicht-ionischen Emulgator und
 - c) mindestens einem weiteren Zusatzmittel,
- dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) aus
- c1) mindestens einer Verbindung der Formel



gegebenenfalls neben weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln c2) besteht, wobei in dieser Formel

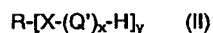
R_1 und R_3 für gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste und

R_2 und R_4 für Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste stehen,

Q für Alkylenoxideinheiten steht, wie sie bei der Alkoxylierung von Alkoholen mit Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen erhalten werden, und

n für Zahlen von 0 bis 120 steht.

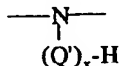
2. Verdickungsmittel-Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) aus mindestens einer Verbindung der Formel



besteht, wobei in dieser Formel

R für einen gegebenenfalls inerte Substituenten aufweisenden Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen steht,

X für Sauerstoff oder einen Rest der Formel



steht,

Q' für Alkylenoxideinheiten steht, wie sie bei der Alkoxylierung von Alkoholen mit Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen erhalten werden, und

x für eine Zahl von 1 bis 300 und

y für eine Zahl von 1 bis 20 stehen.

3. Verdickungsmittel-Zubereitung gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) aus Verbindungen der Formel (II) besteht, wobei

R für einen, gegebenenfalls mehrere aromatische Ringe umfassenden und/oder inerte Substituenten aufweisenden aromatischen oder alkaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 6 bis 40 Kohlenstoffatomen,

X für Sauerstoff

Q' für Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten steht, mit der Maßgabe, daß mindestens 70 Mol-% der Reste Ethylenoxideinheiten darstellen, und

x und y die in Anspruch 2 genannte Bedeutung haben.

4. Verdickungsmittel-Zubereitung gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c1) aus mindestens einer Verbindung der Formel (I) besteht, wobei
- R₁ und R₃ jeweils für Methylreste stehen,
R₂ und R₄ jeweils für 2-Methyl-propyl-Reste stehen,
- 5 Q für Alkylenoxideinheiten steht, die zu 70 bis 100 Mol-% Ethylenoxideinheiten und zum Rest Propenoxideinheiten darstellen,
- und
- n für 0 bis 20 steht.
- 10 5. Verdickungsmittel-Zubereitung gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) in einer Menge von 0,5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch und die Komponente c1) in einer Menge von 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch vorliegen mit der Maßgabe, daß die Gesamtmenge der Komponenten b) und c1) bei maximal 90 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch liegt, wobei unter Gesamtgemisch die Summe der Komponenten a), b) und c1) zu verstehen ist.
- 15 6. 1 bis 80 gew.-%ige wäßrige Lösungen oder Dispersionen der Verdickungsmittel-Zubereitungen gemäß Anspruch 1 bis 5.
- 20 7. Verwendung der Lösungen oder Dispersionen gemäß Anspruch 6 als verdickend wirkende Zusatzmittel in wäßrigen Systemen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus wäßrigen Kraftfahrzeug- und Industrielacken, Putz- und Anstrichfarben, Druck- und Textilfarben, Pigmentdruckpasten, wäßrigen pharmazeutischen, kosmetischen Formulierungen und Pflanzenschutzformulierungen, Füllstoff- und Pigmentdispersionen, Zubereitungen von Waschmitteln, Klebstoffen, Wachsen und Polituren, sowie für die Erdölförderung.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches Patentamt
Europ an Patent Office
Offic uropé n des br vets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 618 243 A3**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑪ Anmeldenummer: **94104400.0**

⑤ Int. Cl.⁶: **C08G 18/28, C08G 18/32,
C08G 18/38, C08G 18/48**

⑫ Anmeldetag: **21.03.94**

③ Priorität: **01.04.93 DE 4310702**

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.10.94 Patentblatt 94/40

⑧ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

⑥ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **22.02.95 Patentblatt 95/08**

⑦ Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)
Anmelder: **GEBRÜDER BORCHERS**
AKTIENGESELLSCHAFT
Im Schleeke 78 - 91
D-38642 Goslar (DE)

⑦ Erfinder: **Thies, Uwe**
Reitstallweg 7,
D-38690 Goslar (DE)
Erfinder: **Griesbach, Michael**
Wülperorstrasse 11
D-38690 Vienenburg (DE)
Erfinder: **Dr.Schwindt, Jürgen**
H.T. von-Böttiger Strasse 14
D-51373 Leverkusen (DE)
Erfinder: **Dr Mazanek, Jan**
Haferkamp 2
D-51061 Köln (DE)

④ **Verdickungsmittel-Zubereitung auf Polyurethanbasis und ihre Verwendung zur Verdickung wässriger Systeme.**

⑦ Verdickungsmittel-Zubereitung zur Verdickung wässriger Systeme, bestehend aus einem Gemisch aus a) einem Urethangruppen aufweisenden, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Verdickungsmittel, b) einem nicht-ionischen Emulgator, c1) mindestens einem, eine acetylenische Dreifachbindung und gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Diol und gegebenenfalls c2) weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln und die Verwendung der wässrigen Lösungen oder Dispersionen dieser Zubereitungen als verdickend wirkende Zusatzmittel in wässrigen Systemen

EP 0 618 243 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 4400

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
E	DATABASE WPI Week 9425, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 206729 'AQUEOUS LUBRICATIVE COATING COMPOSITION' & JP-A-06 145 559 (NIHON PARKERIZING/NIPPON STEEL) 24. Mai 1994 * Zusammenfassung *	1	C08G18/28 C08G18/32 C08G18/38 C08G18/48
A	EP-A-0 332 013 (BASF) * Seite 3, Zeile 28 - Seite 5, Zeile 24; Anspruch 1 *	1	
A	EP-A-0 310 345 (ICI AMERICAS) 1902 * Seite 2, Zeile 15 - Seite 3, Zeile 15; Beispiele *	1	
A	US-A-4 628 092 (TAKAHASHI ET AL) 1902 * Spalte 2, Zeile 6 - Zeile 63; Ansprüche *	1	
A	DATABASE WPI Week 9327, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 217053 'AQUEOUS ETCHING RESISTANT COATING COMPOSITION' & JP-A-05 140 491 (TOYO INK) 8. Juni 1993 * Zusammenfassung *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) C08G C09D
D,A	US-A-4 079 028 (EMMONS ET AL)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 8. Dezember 1994	Prüfer BOURGONJE, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	